

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年12月10日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-376244

[ ST.10/C ]:

[ JP 2001-376244 ]

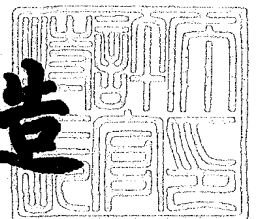
出 願 人  
Applicant(s):

株式会社デンソー  
株式会社日本自動車部品総合研究所

2002年 1月25日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3000877

【書類名】 特許願

【整理番号】 NZ-76520

【提出日】 平成13年12月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 41/09

【発明の名称】 積層一体焼成型の電気機械変換素子

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 長屋 年厚

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 進藤 仁志

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 角谷 篤宏

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【特許出願人】

【識別番号】 000004695

【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

【代理人】

【識別番号】 100079142

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100110700

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩倉 民芳

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-400211

【出願日】 平成12年12月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105519

【包括委任状番号】 0105510

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層一体焼成型の電気機械変換素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 圧電セラミックスあるいは電歪セラミックスよりなる複数層のセラミック層と、該セラミック層間に介在させた内部電極層とを一体的に焼成してなる積層体を有する積層一体焼成型の電気機械変換素子において、

上記内部電極層は、大気中で酸化物が安定な金属を主成分として含有し、該金属の1molあたりのイオン化ポテンシャルをA (kJ/mol)、蒸発熱エネルギーをB (kJ/mol)、該金属の酸化物の蒸発熱エネルギーをC (kJ/mol)としたときに $(A+B) \times C$ の値が $-34000$  (kJ/mol)<sup>2</sup>以下であることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項2】 請求項1において、上記内部電極層が含有する上記金属自体の体積抵抗率が $15 \mu\Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項3】 請求項1又は2において、上記内部電極層の少なくとも一部が、上記積層体の側面に露出していることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項において、上記電極層の主成分は、Cu、Cu合金またはこれらの酸化物であることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項5】 請求項4において、上記電極層は更にCa、Mg、Srの少なくとも1種以上を含有することを特徴とする請求項1記載の積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項において、上記セラミック層は、主に $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 系のペロブスカイト構造の酸化物であるPZTよりなることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項7】 請求項6において、上記PZTは、MoあるいはWの少なくとも1種以上を含有することを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項において、上記電気機械変換素

子は、アクチュエータ、圧電トランス、超音波モータのいずれかに用いられることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【請求項 9】 請求項 1～7 のいずれか 1 項において、上記電気機械変換素子は、インジェクタにおける燃料噴射用アクチュエータに用いられることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、圧電あるいは電歪材料を用いた積層一体焼成型の電気機械変換素子に関するものである。

【0002】

【従来技術】

アクチュエータ、圧電トランス、超音波モータなどに使われる積層一体焼成型の電気機械変換素子は、圧電セラミックスあるいは電歪セラミックスよりなる複数層のセラミック層と、該セラミック層間に介在させた内部電極層とを一体的に焼成して作製される。

【0003】

この積層一体焼成型の電気機械変換素子においては、電圧印加により歪みを発生するという逆圧電効果が得られるので、内部電極とセラミック層との間に応力が発生する。さらには、電圧の繰返し印加により発熱するという基本的性質がある。

従って、内部の電極層に要求される特性は、

1. 電気抵抗が低く、注入電荷のロスが少ないこと、
  2. 熱伝導率が高く、放熱性に優れること、
  3. 耐マイグレーション性に優れること、
  4. 剛性が低く、内部応力が小さくクラック等を発生しないこと、
  5. セラミックスとの接合強度が高く、使用時に剥離などを生じないこと、
  6. 低コストであること、
- などである。

## 【0004】

従来の積層一体焼成型の電気機械変換素子においては、電極材料としてAg-Pd系金属材料が広く使用されている。Agは導電率が高く比較的安価であるが、融点が960℃と低くまたマイグレーションが生じ易いため、Ag単独では信頼性に劣る。一方、Pdは高価ではあるが融点が高いため、Ag-Pd系金属材料とすることによりマイグレーションの抑制、電極材料の高融点化が可能である（特開平5-304043号公報中に記載）。そのため、上記のごとくAg-Pd系金属材料が広く使用されている。

## 【0005】

しかしPd添加によりマイグレーションを抑制するとは言うものの、電極材料とセラミックス材料間の接合は十分ではなく、このための対策として、特開平5-304043号、特開平8-255509号他のようにさまざまな対策が取られている。また、Pd添加によりマイグレーションは抑制されるが、コストが高くなるため工業的には問題である。

従って、Ag-Pd系金属材料と同等以上の電極特性を有する低コストの電極材料を用いた積層一体焼成型の電気機械変換素子が求められている。

## 【0006】

## 【解決しようとする課題】

本発明はかかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、Ag-Pd系電極と同等以上の電極特性を有し、かつ低コストの電極材料を用いた積層一体焼成型の電気機械変換素子、特に、耐マイグレーション性に優れたものを提供しようとするものである。

## 【0007】

## 【課題の解決手段】

請求項1の発明は、圧電セラミックスあるいは電歪セラミックスよりなる複数層のセラミック層と、該セラミック層間に介在させた内部電極層とを一体的に焼成してなる積層体を有する積層一体焼成型の電気機械変換素子において、上記内部電極層は、大気中で酸化物が安定な金属を主成分として含有し、該金属の1molあたりのイオン化ポテンシャルをA (kJ/mol)、蒸発熱エネルギーを

B (kJ/mol), 該金属の酸化物の蒸発熱エネルギーをC (kJ/mol) としたときに  $(A+B) \times C$  の値が  $-34000 \text{ (kJ/mol)}^2$  以下であることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子にある。

## 【0008】

本発明において注目すべき点は、上記電極層が含有する金属として、その金属のイオン化ポテンシャルA、蒸発熱エネルギーB及び金属酸化物の蒸発熱エネルギーCを用いて表される上記  $(A+B) \times C$  の値が  $-34000 \text{ (kJ/mol)}^2$  以下のものを採用することである。

これにより、耐マイグレーションに優れた耐久性のある積層一体焼成型の電気機械変換素子を得ることができる。

## 【0009】

金属材料の物性値と耐マイグレーション性については、Proceeding 31st. EC C (1981) P287-P292に、イオン化ポテンシャルと蒸発熱エネルギーが耐マイグレーション性に関連すると記載されている。また、OMRON TECHINICS Vol.19 No.4 P231-P292には、酸化物蒸発熱エネルギーの小さいほうが耐マイグレーション性が優れると記載されている。その他の関連する報告が非常に少なく、学術的には解明されていない。このためウオータードロップ試験のような実験で耐マイグレーション性を評価することが一般的である。

## 【0010】

そこで、マイグレーションを引き起こすには、金属あるいは同時に微量存在する該金属酸化物がイオン化され結晶格子から飛び出すことと金属イオンが酸化されずにイオンのままで存在することの両方が必要であると発明者らは考えた。そして、金属1mol当たりのイオン化ポテンシャルと蒸発熱エネルギーの和に酸化物蒸発熱エネルギーを乗じた値を耐マイグレーション定数  $R_m$  と定義すれば、これがウオータードロップ試験で得られている耐マイグレーション性（マイグレーションを引き起こすまでの時間）と負の相関があることを見出した。但し、この関係はAuの場合のように酸化物蒸発熱エネルギーが正の値、つまり酸化物が極めて生成しにくい元素にはあてはまらない。

## 【0011】

従来から電極材料として使用されている  $\text{Ag-Pd 30\%}$  はその物性値が不明であるが、 $\text{Ag}$  と  $\text{Pd}$  の  $\text{at\%}$  (原子%) の算術平均と考えると  $R_m = \text{約} - 34000$  である。 $R_m$  が  $-34000$  より小さい値であれば、耐マイグレーション性は  $\text{Ag-Pd 30\%}$  と同等以上と見積もられる。該当する卑金属は  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$  等である (実施形態例 9 参照)。なかでも後述する  $\text{Cu}$  は体積抵抗率が  $1.7 \mu\Omega\text{cm}$  (実施形態例 9 参照) と小さく、融点  $1083^\circ\text{C}$  とセラミックスの焼結温度である  $900 - 1050^\circ\text{C}$  より大きくかつ近いいため特に好ましい。

## 【0012】

次に、請求項 2 の発明のように、上記内部電極層が含有する上記金属自体の体積抵抗率が  $15 \mu\Omega\text{cm}$  以下であることが好ましい。これにより、上記内部電極層の電気抵抗値を低下させることができ、上記電気機械変換素子の特性を向上させることができる。

## 【0013】

また、請求項 3 の発明のように、上記内部電極層の少なくとも一部が、上記積層体の側面に露出している構造をとることもできる。この場合には、上記内部電極層の露出によって一般的にはマイグレーションが起こりやすい。しかしながら、この場合においても、本発明では、上記優れた耐マイグレーション性を発揮することができる。

## 【0014】

また、請求項 4 の発明のように、上記電極層の主成分は、 $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}$  合金またはこれらの酸化物であることが好ましい。 $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}$  合金またはこれらの酸化物は比較的安価であると共に、上記  $(A+B) \times C$  の値を容易に  $-34000 (\text{kJ/mol})^2$  以下とすることができる。それ故、安価で耐マイグレーション性に優れ、かつ安価な積層一体焼成型の電気機械変換素子を得ることができる。また、 $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}$  合金またはこれらの酸化物は電気抵抗が低く (実施形態例 9 参照)、また、電極層の電極形成率を向上させても、電極層とセラミック層との接合強度を向上させることもできる。

## 【0015】



また、請求項5の発明のように、上記電極層は更にCa, Mg, Srの少なくとも1種以上を含有することが好ましい。

即ち、本発明の電気機械変換素子は、積層一体焼成型であるので、セラミック層を形成するためのグリーンシートと、上記電極層を形成するための電極用ペースト材料を交互に配した積層体を形成し、これを一体的に焼成させて作製する。このとき、上記電極用ペースト材料に電極層の主成分としてCu等を含有させると共に、上記Ca, Mg, Srの少なくとも1種を有する成分を含有させることが好ましい。この場合に、上記のごとく、一体焼成後得られた電極層にはCa, Mg, Srの少なくとも1種以上が含有される。

#### 【0016】

そして、上記電極用ペースト材料にCa, Mg, Srの少なくとも1種を有する成分を含有させることにより、一体焼成時において次のような優れた作用効果が得られる。

即ち、Ca, Mg, Srの少なくとも1種を有する成分、例えばCaO, MgO, SrO等が上記電極用ペースト材料中に存在していれば、上記グリーンシートと電極用ペースト材料との積層体を一体焼成する際に、Cuとセラミック材料との混合物の溶融を防止もしくは抑制する効果、あるいは上記混合物の融点を上昇させる効果が得られる。これにより、Cuを含有する溶融物がセラミック層中に流れ込んで偏析等することを抑制することができる。そして、これにより、得られたセラミック層は本来の優れた性能を十分に発揮できる状態に焼成される。

#### 【0017】

また、請求項6の発明のように、上記セラミック層は、主にPb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>系のペロブスカイト構造の酸化物であるPZTよりなることが好ましい。このPZTは電気機械変換素子用のセラミック層として非常に優れた特性を示す。

#### 【0018】

また、請求項7の発明のように、上記PZTは、MoあるいはWの少なくとも1種以上を含有することが好ましい。これにより、PZTの焼結温度を低下せしめ、Cuとの同時焼成を容易にするという効果を得ることができる。

## 【0019】

また、請求項8の発明のように、上記電気機械変換素子は、アクチュエータ、圧電トランス、超音波モータのいずれかに用いることができる。そして、これらの製品コストの低減、性能の向上を図ることができる。

## 【0020】

また、請求項9の発明のように、上記電気機械変換素子は、インジェクタにおける燃料噴射用アクチュエータに用いることもできる。即ち、燃料噴射用アクチュエータには、低コスト高速応答性及び高い耐久性、信頼性が求められるが、上記電気機械変換素子を採用することにより、これらを満たすことができる。

## 【0021】

## 【発明の実施の形態】

## 実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる積層一体焼成型の電気機械変換素子につき、図1、図2を用いて説明する。

本例では、図1に示すごとく、PZTよりなるセラミック層11と、該セラミック層間に介在させた内部電極層21、22とを一体的に焼成してなる積層体10を有する積層一体焼成型の電気機械変換素子を作製した。

## 【0022】

まず、セラミック層を作製するためのグリーンシートを得るため、化学組成が  $(\text{Pb}_{0.92}\text{Sr}_{0.09})\{(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})_{0.985}(\text{Y}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.01}\text{Mn}_{0.005}\}\text{O}_3 + 0.5\text{外mol}\%\text{Pb}_{0.83}\text{W}_{0.17}\text{O}_x$  となるように調整したPZT原料粉末を準備した。次いで、PZT原料粉末にポリビニルアルコール、BBP、有機溶剤、分散剤を加えボールミルで48H混練した後、ドクターブレード法で厚み110 $\mu\text{m}$ のグリーンシートを作製した。

## 【0023】

電極用ペースト材料は、エチルセルロースをテルピネオールで溶解してなる有機ビヒクルと樹脂剤（アクリル系樹脂、アラキド樹脂、エトセル系樹脂他）35wt%とCuO粉（平均粒径：0.2～0.5 $\mu\text{m}$ ）65wt%を混練することにより作製した。

## 【0024】

回収したグリーンシートはプレス機で打ち抜くか、切断機により切断し、所定の大きさの矩形体に成形する。

次いで、図2に示すごとく、上記電極用ペースト材料を、成形後のグリーンシート11の一方の表面にスクリーン印刷により塗布した。なお、本例では、印刷厚みは $15\mu\text{m}$ とした。

次に、同図に示すごとく、200枚程度のグリーンシート11を積層する。このとき、電極用ペースト材料21、22が交互に左右の側面101、102（図1、図2）に到達するようにした。次いで、この積層体を圧着させた後、所定寸法にカットした。

## 【0025】

次に、積層体を大気雰囲気において脱脂した後、メタライズ工程を行った。

メタライズ工程は、比較的低温の還元雰囲気で、電極用ペースト材料中のCuOをCuへ還元する工程である。本例では、セラミック材料が少なくとも化学式上鉛を含む酸化物であるため、鉛と銅の共晶点： $326^{\circ}\text{C}$ 直下で雰囲気調整し還元した。

## 【0026】

メタライズ工程は、比較的低温の還元雰囲気で、電極用ペースト材料中のCuOをCuへ還元する工程である。本例では、セラミック材料が少なくとも化学式上鉛を含む酸化物であるため、鉛と銅の共晶点： $326^{\circ}\text{C}$ 直下で雰囲気調整し還元した。

## 【0027】

次に、上記積層体を一体的に焼成する焼成工程を行った。本例では、温度 $965^{\circ}\text{C}$ 、酸素分圧を $10^{-6}\text{atm}$ に調整して焼成を行った。

次に、得られた焼結体を研削し $7\times 7\times 20\text{mm}$ と $5\times 5\times 20\text{mm}$ と $4.2\times 4.2\times 30\text{mm}$ にそれぞれ加工したのち、図1に示すごとく側面電極31、32を印刷焼付けした後、リード線（図示略）取り付けを行った。その後、シリコンオイル中 $130^{\circ}\text{C}$ で電圧 $150\text{V}$ を30分印加することで分極処理を行ない、積層一体焼成型の電気機械変換素子1を作製した。これを本発明品E1とする

【 0 0 2 8 】

次に、本例の電気機械変換素子 1（本発明品 E 1）の諸性能等を測定した。

本発明品 E 1 のセラミック層厚は  $90\ \mu\text{m}$ 、電極膜厚  $4.5\ \mu\text{m}$ 、電極形成率は 98% であった。

負荷荷重 10 MPa、印加電圧 150 V 時の静的変位は  $1\ \mu\text{m}/\text{mm}$  であり、アクチュエータとして良好な特性を示した。

【 0 0 2 9 】

次に、本例では、比較品として、本発明品 E 1 と同一の P Z T 組成物と Ag - Pd 30% の電極ペーストを用い、同一体格、同一の層厚、同一の膜厚なるように作製した積層一体焼成型の電気機械変換素子を作製した（比較品 C 1 とする）。そして、上記本発明品 E 1 と比較品 C 1 の電極の抵抗値を比較した。なお、比較品 C 1 においては、電極形成率は 97% であった。

比較の結果、電極 1 層あたりの抵抗値は比較品 C 1 の Ag - Pd 30% が  $0.15\ \Omega$ 、本発明品 E 1 の Cu 電極が  $0.06\ \Omega$  であった。

【 0 0 3 0 】

本例では、実施形態例 1 における、体格  $7 \times 7 \times 20\ \text{mm}$  の本発明品 E 1（Cu 電極）と比較品 C 1（Ag - Pd 30% 電極）の積層一体焼成型の電気機械変換素子を用いて耐マイグレーション性を比較した。

【 0 0 3 1 】

図 1 に示すごとく、各電気機械変換素子は、側面電極 31、32 と接続しない側面においてプラス電極とマイナス電極が交互に露出した構造とし、表面には絶縁を確保するための樹脂であるシリコングリースなどを塗布しない状態とした。これらの電気機械変換素子を、室温、相対湿度 40～50% の雰囲気中、90 V の直流電圧（電界強度  $1\ \text{kV}/\text{mm}$ ）を印加し、ショートに至るまでの時間を各 3 ケずつ評価した。

【 0 0 3 2 】

その結果、比較品 C 1（Ag - Pd 30% 電極品）は 25、37、68 時間でショートした。これに対し、本発明品 E 1（Cu 電極品）は 100 時間後もショ

ートせず、優れた対マイグレーション性を示した。

【0033】

実施形態例 2

本例では、実施形態例 1 における本発明品 E 1 及び比較品 C 1 を用い、放熱性の比較測定を行った。

測定は、各電気機械変換素子を、負荷荷重 2 0 M P a，印加電圧 0 ～ 1 5 0 V，電圧立上げ 1 5 0  $\mu$  s の正電圧台形波を 1 0 0 H z で注入エネルギーを変えて駆動し、1 0 分後の素子表面温度を放射温度計で測定した。なお、この時の変位量は 0. 0 6 % であった。

【0034】

表 1 に結果を示す。

発熱温度は、本発明品 E 1 の C u 電極品の方が全て小さく、体積 5 0 0 m m <sup>3</sup> 以上の場合、断面積 1 8 m m <sup>2</sup> 以上の場合、注入エネルギー 0. 0 2 1 m J / m m <sup>3</sup> の場合で発熱の低下が認められた。これは C u 電極の熱伝達率が高いため放熱性がよいためと考えられる。

【0035】

【表 1】

(表1)

体格	注入エネルギー	本発明品E1 (Cu電極)	比較品C1 (Ag-Pd30%電極)
7×7×20mm (体積:980mm <sup>3</sup> , 断面積:49mm <sup>2</sup> )	39mJ (0.041mJ/mm <sup>3</sup> )	37℃	42℃
7×7×20mm (体積:980mm <sup>3</sup> , 断面積:49mm <sup>2</sup> )	25mJ (0.026mJ/mm <sup>3</sup> )	21℃	25℃
7×7×20mm (体積:980mm <sup>3</sup> , 断面積:49mm <sup>2</sup> )	25mJ (0.021mJ/mm <sup>3</sup> )	17℃	18℃
5×5×20mm (体積:500mm <sup>3</sup> , 断面積:25mm <sup>2</sup> )	20mJ (0.04mJ/mm <sup>3</sup> )	34℃	38℃
4.2×4.2×30mm (体積:530mm <sup>3</sup> , 断面積:17.6mm <sup>2</sup> )	21mJ (0.04mJ/mm <sup>3</sup> )	26℃	28℃

【0036】

## 実施形態例 3

本例では、実施形態例 1 における、体格 7×7×20mm の本発明品 E 1 (Cu 電極) と比較品 C 1 (Ag-Pd 30% 電極) の積層一体焼成型の電気機械変換素子をモデルとして、150V の直流電圧を印加したときの応力計算を行なった。この時の縦方向の実測変位は 0.08% である。計算に用いた剛性率はセラ

ミックスが70 GPa, Ag-Pd30%電極が160 GPa, Cu電極が136 GPa, ポアソン比はいずれも0.3とした。

## 【0037】

その結果, 比較品C1 (Ag-Pd30%電極) の場合は37 MPaの内部応力(引張り応力)が, 本発明品E1 (Cu電極) の場合は31 MPaの内部応力それぞれセラミックス層に発生することがわかった。また, 内部応力が40 MPaをこえるのは, Cu電極の場合に膜厚が8  $\mu$ m以上の場合であった。

## 【0038】

## 実施形態例4

本例では, 体格7×7×20 mmの本発明品E1 (Cu電極) と比較品C1 (Ag-Pd30%電極) の積層一体焼成型の電気機械変換素子を用いて接合強度を測定した。両者の電極形成率は98%であった。

また, 比較のため比較品C2としてAg-Pd30%電極で電極形成率80%の積層一体焼成型の電気機械変換素子も準備し, その接合強度を測定した。

## 【0039】

その結果, 本発明品E1 (Cu電極, 電極形成率98%) の接合強度は35～50 MPa, 比較品C1 (Ag-Pd30%電極, 電極形成率98%) の接合強度は15～30 MPa, 比較品C2 (Ag-Pd30%電極, 電極形成率85%) の接合強度は25～40 MPaであった。

従って, 本発明品E1 (Cu電極) の場合は, 電極形成率85%以上で接合強度が40 MPa以上あることが確認された。

## 【0040】

## 実施形態例5

本例では, まず, 表2に示すごとく, 電極用ペースト材料として, 9種類の試料(試料1～試料9)を準備した。そして, これを用いて電気機械変換素子を作製した。

## 【0041】

【表 2】

(表2)		(wt%)		
試料No.	有機ビヒクルと樹脂	CuO粉	小計	添加物
試料1	35.0	65.0	100.0	CaO:5
試料2	35.0	65.0	100.0	CaO:10
試料3	35.0	65.0	100.0	CaO:15
試料4	35.0	65.0	100.0	MgO:5
試料5	35.0	65.0	100.0	MgO:10
試料6	35.0	65.0	100.0	SrO:10
試料7	35.0	65.0	100.0	無し
試料8	35.0	65.0	100.0	BaO:5
試料9	35.0	65.0	100.0	Ti:5

## 【0042】

上記電極用ペースト材料は、次のように作製した。

エチルセルロースをテルピネオールで溶解してなる有機ビヒクルと樹脂剤（アクリル系樹脂，アラキド樹脂，エトセル系樹脂他）に，CuO粉（平均粒径：0.2～0.5 $\mu$ m）及び添加物（CaO，MgO，SrOの中のそれぞれ一つ）を，表2に示すような配合割合で混練することにより電極用ペースト材料を作製した。但し，CaOを得るための材料としてはCaCO<sub>3</sub>を，SrOを得るための材料としてはSrCO<sub>3</sub>を，化学式の分子量の割合で換算し使用した。（以下，CaO，SrOについては全て同様）

## 【0043】

これらのCuOペースト材料を用い，以下に示す手順で積層体を作製した。但し，本例では試験のため積層数は3層とした。

まず，セラミック材料をシート状に成形してなるグリーンシートを，実施形態例1と同様のドクターブレード法を用いて作製した。

## 【0044】

次に，グリーンシートの表面に実施形態例1と同様に，各電極用ペースト材料をスクリーン印刷により塗布した。印刷時の厚みは15 $\mu$ mとした。



次に、図3に示すごとく、電極用ペースト材料2を印刷したグリーンシート11を2枚と、印刷していないグリーンシート11を1枚、合計3枚を積層・圧着し、所定の寸法にカットした。

## 【0045】

次に、これを大気中において脱脂した後、メタライズ工程を行った。条件は、実施形態例1と同様に、326℃直下で雰囲気調整し還元するという条件にした。次に、焼成工程を行った。焼成温度は、素子材料の密度変化により異なる。本例では温度950℃。調整雰囲気はCuが極力酸化されず、素子部の酸化物が極力還元されない雰囲気に調整する。本例では950℃において酸素分圧を $10^{-4}$  atm程度に調整した。

## 【0046】

次に、図4に示すごとく、得られた積層一体焼成型の電気機械変換素子1を用いて、その断面観察を行った。観察位置は、図4におけるA-A線矢視断面の中央部分である。

断面観察は、断面におけるCuとOの分布を、EPMAを用いて、加速電圧20 kV、電流 $1 \times 10^{-7}$  A、ピクセル数 $256 \times 256$ 、1ピクセル当たり20 ms、倍率700倍という条件により測定した。

## 【0047】

観察結果を模式的にスケッチしたものを図5～図13に示す。同図中においては、比較的濃度の高い部分をハッチングにより示した。

各図の上部はCuの分布を、下部は同一位置におけるOの分布を示す。

図11～図13より知られるごとく、試料7～9の場合には、電極層の消失が多くかつセラミック層内に導電性卑金属材料であるCuの偏析がある。これに対し、図5～図10より知られるごとく、試料1～6の場合には、セラミック層内にCuの偏析は見られなかった、あるいは少なかった。

このことから、溶融抑制物質としてのCaO、もしくは融点上昇物質としてのMgO又はSrOを電極用ペースト材料に添加することによりCuの偏析を抑制することができることがわかった。

## 【0048】

## 実施形態例 6

本例では、実施形態例 5 における試料 1～3 と試料 7 のペースト材料を用いて、焼成時の 950℃における酸素分圧以外は実施形態例 5 と同じ手順で 3 層積層体を作製した。950℃における酸素分圧は  $10^{-5}$  atm 程度に調整した。

得られた電気機械変換素子の断面観察の結果、実施形態例 5 と同様に CaO 添加のペースト材料で作製した積層体に限り、成分元素 Cu の素子部内での偏析を抑制することができた。

【0049】

## 実施形態例 7

本例では、実施形態例 6 において、焼成時の温度 950℃における酸素分圧を  $10^{-6}$  atm 程度に変更して調整した。この結果、試料 7 のペースト材料で作製した積層体でも成分元素 Cu の偏析は認められなかった。

以上、実施形態例 5～7 より CuO ペースト組成と焼成時の酸素分圧を制御することにより、セラミック層内に Cu が偏析せず、かつ電極が連続的に形成された積層体を得られることがわかった。

【0050】

## 実施形態例 8

本例は、実施形態例 1 における積層一体焼成型の電気機械変換素子 1 と基本的に同じ構成の電気機械変換素子を燃料噴射用アクチュエータに用いたインジェクタ 5 の一例を示す。

本例のインジェクタ 5 は、図 14 に示すごとく、ディーゼルエンジンのコモンレール噴射システムに適用したものである。

このインジェクタ 5 は、同図に示すごとく、駆動部としての積層一体焼成型の電気機械変換素子 1 が収容される上部ハウジング 52 と、その下端に固定され、内部に噴射ノズル部 54 が形成される下部ハウジング 53 を有している。

【0051】

上部ハウジング 52 は略円柱状で、中心軸に対し偏心する縦穴 521 内に、積層一体焼成型の電気機械変換素子 1 が挿通固定されている。

縦穴 521 の側方には、高圧燃料通路 522 が平行に設けられ、その上端部は

、上部ハウジング 5 2 上側部に突出する燃料導入管 5 2 3 内を経て外部のコモンレール（図略）に連通している。

#### 【 0 0 5 2 】

上部ハウジング 5 2 上側部には、また、ドレーン通路 5 2 4 に連通する燃料導出管 5 2 5 が突設し、燃料導出管 5 2 5 から流出する燃料は、燃料タンク（図略）へ戻される。

ドレーン通路 5 2 4 は、縦穴 5 2 1 と駆動部（積層一体焼成型の電気機械変換素子）1 との間の隙間 5 0 を経由し、さらに、この隙間 5 0 から上下ハウジング 5 2、5 3 内を下方に延びる図示しない通路によって後述する 3 方弁 5 5 1 に連通してしる。

#### 【 0 0 5 3 】

噴射ノズル部 5 4 は、ピストンボデー 5 3 1 内を上下方向に摺動するノズルニードル 5 4 1 と、ノズルニードル 5 4 1 によって開閉されて燃料溜まり 5 4 2 から供給される高圧燃料をエンジンの各気筒に噴射する噴孔 5 4 3 を備えている。燃料溜まり 5 4 2 は、ノズルニードル 5 4 1 の中間部周りに設けられ、上記高圧燃料通路 5 2 2 の下端部がここに開口している。ノズルニードル 5 4 1 は、燃料溜まり 5 4 2 から開弁方向の燃料圧を受けるとともに、上端面に面して設けた背圧室 5 4 4 から閉弁方向の燃料圧を受けており、背圧室 5 4 4 の圧力が降下すると、ノズルニードル 5 4 1 がリフトして、噴孔 5 4 3 が開放され、燃料噴射がなされる。

#### 【 0 0 5 4 】

背圧室 5 4 4 の圧力は 3 方弁 5 5 1 によって増減される。3 方弁 5 5 1 は、背圧室 5 4 4 と高圧燃料通路 5 2 2、またはドレーン通路 5 2 4 と選択的に連通させる構成である。ここでは、高圧燃料通路 5 2 2 またはドレーン通路 5 2 4 へ連通するポートを開閉するボール状の弁体を有している。この弁体は、上記駆動部 1 により、その下方に配設される大径ピストン 5 5 2、油圧室 5 5 3、小径ピストン 5 5 4 を介して、駆動される。

#### 【 0 0 5 5 】

本例の駆動部 1、即ち積層一体焼成型の電気機械変換素子 1 は、実施形態例 1

における積層一体焼成型の電気機械変換素子の下部に、伸縮可能機構を設けると共に、全体を金属ケースにより覆ったものである（図示略）。

そして、本例のインジェクタ5においては、Cu系電極を有する上記構成の積層一体焼成型の電気機械変換素子1を用いているので、優れた耐久性、低コスト化を得ることができる。

#### 【0056】

なお、本発明の積層一体焼成型の電気機械変換素子は、上記インジェクタに限らず、超音波モータ用の圧電素子（図示略）、あるいは、図15に示す圧電インバータ7葉の圧電トランス71などにも適用することができる。

#### 【0057】

#### 実施形態例9

各種金属材料の物性値と耐マイグレーション定数、体積抵抗率について、表3に記載した。

ここに耐マイグレーション定数は、イオン化ポテンシャルAと蒸発熱エネルギーBを足したものに、酸化物蒸発熱エネルギーを乗じた値によって定まり、値がより小さくなるほどマイグレーションが生じ難い。

そして従来知られたAg/Pd30（AgとPdの混合比が70原子%，30原子%である）の耐マイグレーション性より優れた耐マイグレーション性を，Cu，Ni，Al，Mo，Wは有し，本発明にかかる電気機械変換素子の電極材料として適している。

また、表3よりCuの体積抵抗率はAgと非常に近く、導電性に優れ、電極材料として非常に優れていることが分かった。

#### 【0058】

【表 3】

(表3)

	イオン化ポテンシャル A (kJ/mol)	蒸発熱エネルギー B (kJ/mol)	酸化物の生成エネルギー		耐マイグレーション定数Rm (A+B) × C (kJ/mol) <sup>2</sup>	体積抵抗率 ( $\mu \Omega \text{ cm}$ )
			C (kJ/mol)	化合物		
Ag	730.44	245.68	-11.21	Ag <sub>2</sub> O	-10,942	1.6
Pd	803.35	339.70	-75	PdO	-85,729	10.8
Cu	744.91	298.60	-128.12	CuO	-133,695	1.7
Ni	736.13	384.50	-211.7	NiO	-237,237	7.2
Al	577.10	285.80	-1581.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1,365,022	2.7
Mo	684.73	612.50	-668.1	MoO <sub>3</sub>	-866,679	5.5
W	769.59	808.90	-764.1	WO <sub>3</sub>	-1,206,124	5.5
Ag/Pd30 (*)	—	—	—	Ag <sub>2</sub> O 及び PdO	-33,378	15.0
Ag/Pd20 (*)	—	—	—	Ag <sub>2</sub> O 及び PdO	-25,900	10.0
Ag/Pd10 (*)	—	—	—	Ag <sub>2</sub> O 及び PdO	-18,421	6.0

(\*) 合金においてイオン化ポテンシャル等の物性値はない。よって、RmはAg, Pdそれぞれの物性値から比例配分で算出した。

Ag/Pd30 AgのRm × 0.7 + PdのRm × 0.3

Ag/Pd20 AgのRm × 0.8 + PdのRm × 0.2

Ag/Pd10 AgのRm × 0.9 + PdのRm × 0.1

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施形態例 1 における、積層一体焼成型の電気機械変換素子を示す斜視図。

【図 2】

実施形態例 1 における、セラミック層と内部電極層との積層状態を示す斜視展開図。

【図 3】

実施形態例 5 における、セラミック層と内部電極層との積層状態を示す斜視展開図。

【図 4】

実施形態例 5 における、積層一体焼成型の電気機械変換素子を示す斜視図。

【図 5】

実施形態例 5 における、試料 1 の場合の Cu, O 分布を表す説明図。

【図 6】

実施形態例 5 における、試料 2 の場合の Cu, O 分布を表す説明図。

【図 7】

実施形態例 5 における、試料 3 の場合の Cu, O 分布を表す説明図。

【図 8】

実施形態例 5 における、試料 4 の場合の Cu, O 分布を表す説明図。

【図 9】

実施形態例 5 における、試料 5 の場合の Cu, O 分布を表す説明図。

【図 10】

実施形態例 5 における、試料 6 の場合の Cu, O 分布を表す説明図。

【図 11】

実施形態例 5 における、試料 7 の場合の Cu, O 分布を表す説明図。

【図 12】

実施形態例 5 における、試料 8 の場合の Cu, O 分布を表す説明図。

【図 13】

実施形態例 5 における、試料 9 の場合の Cu, O 分布を表す説明図。

【図 14】

実施形態例 8 における、インジェクタの構造を示す説明図。

【図 1 5】

実施形態例 8 における、圧電インバータを示す説明図。

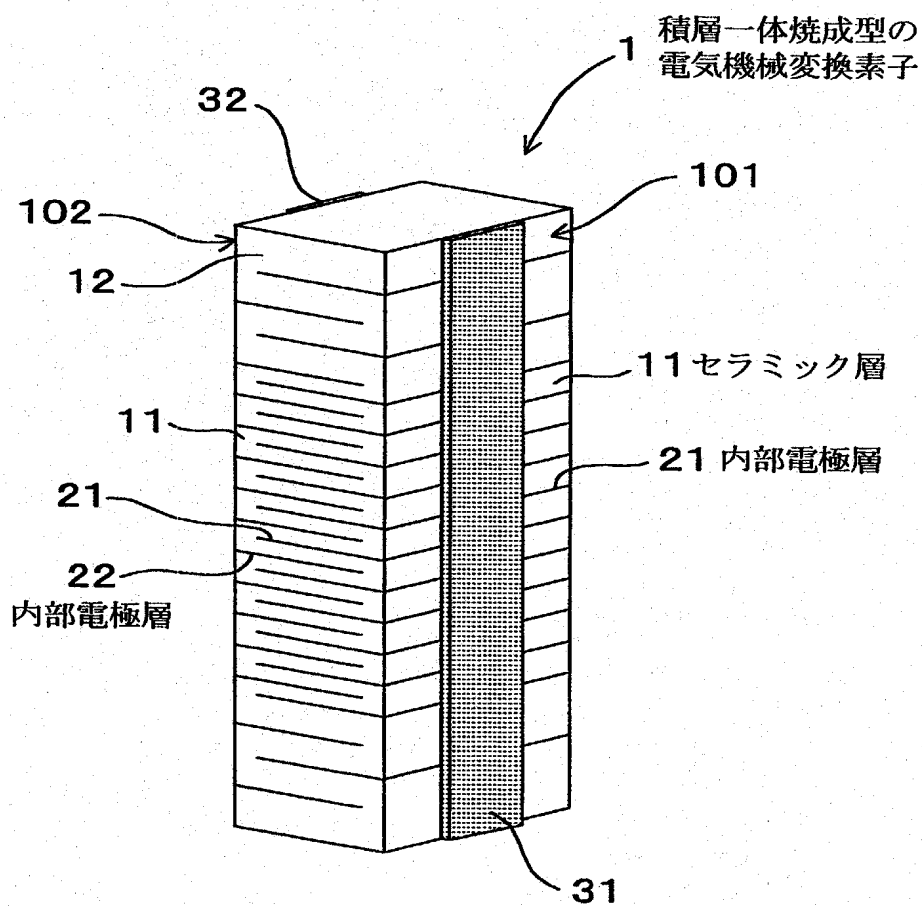
【符号の説明】

- 1 . . . 積層一体焼成型の電気機械変換素子,
- 1 0 . . . 圧電アクチュエータ,
- 1 1 . . . セラミック層 (圧電層),
- 2 . . . 電極層,
- 2 1, 2 2 . . . 内部電極 (電極層),
- 5 . . . インジェクタ,
- 7 . . . 圧電インバータ,

【書類名】 図面

【図1】

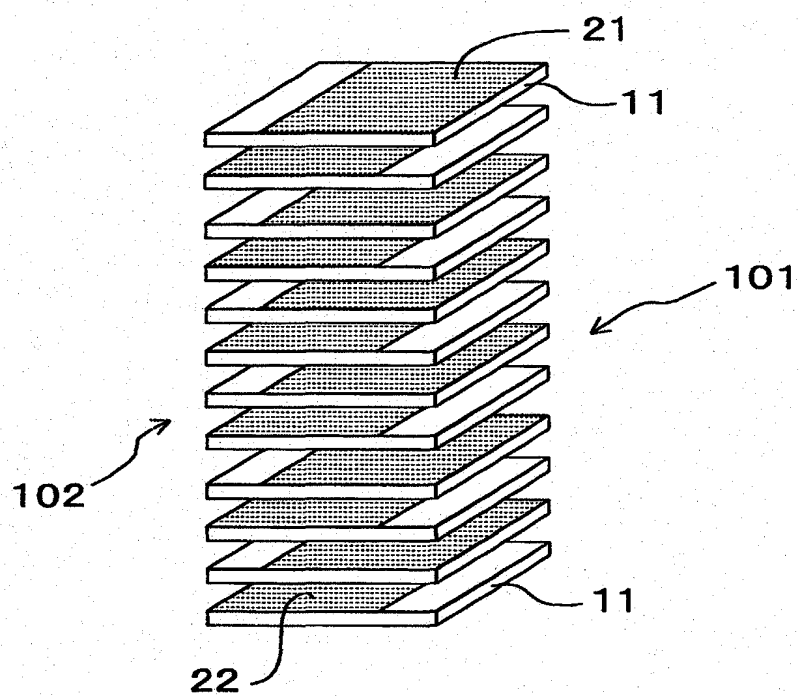
(図1)





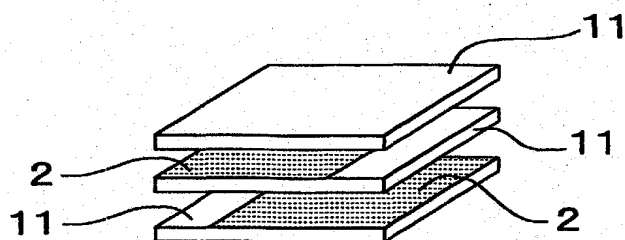
【図 2】

(図 2)



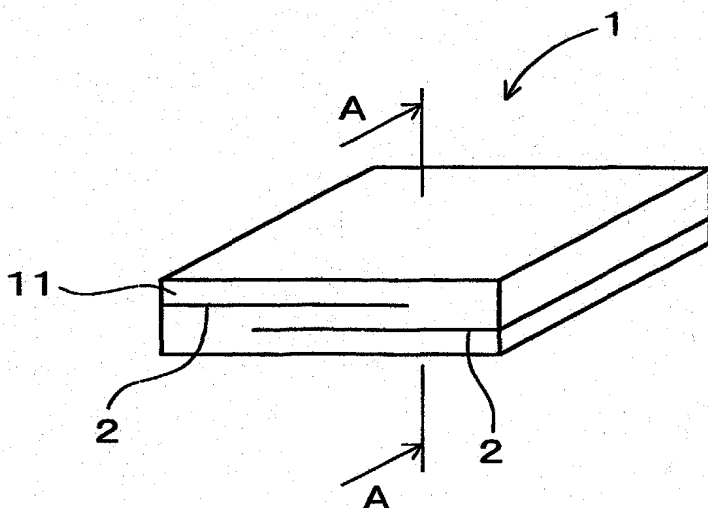
【図3】

(図3)



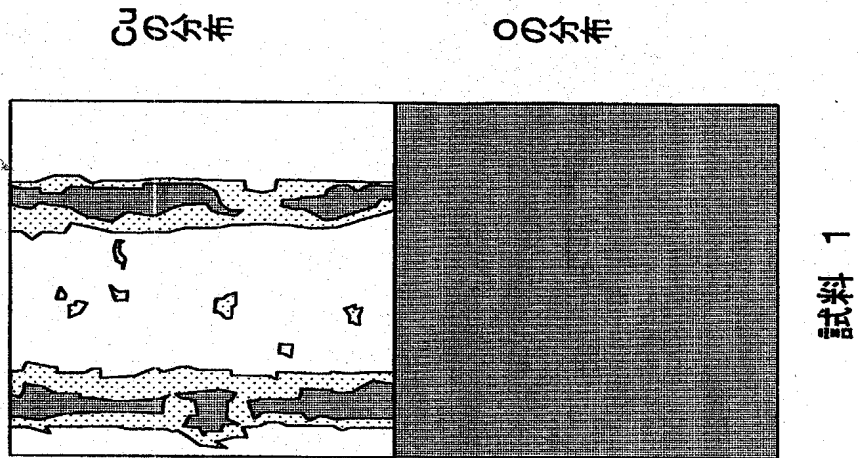
【図4】

(図4)



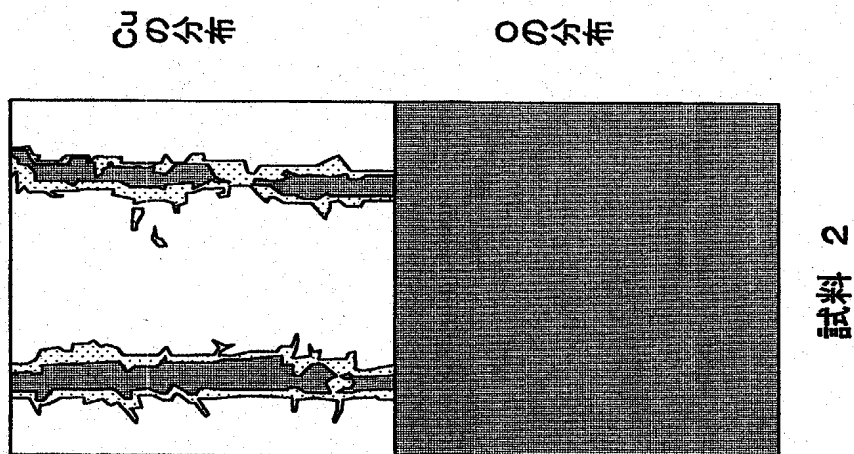
【図5】

(図5)



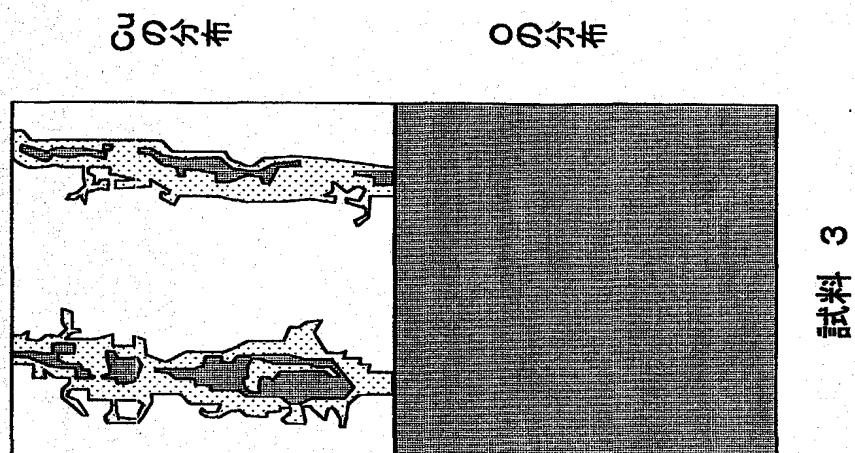
【図6】

(図6)



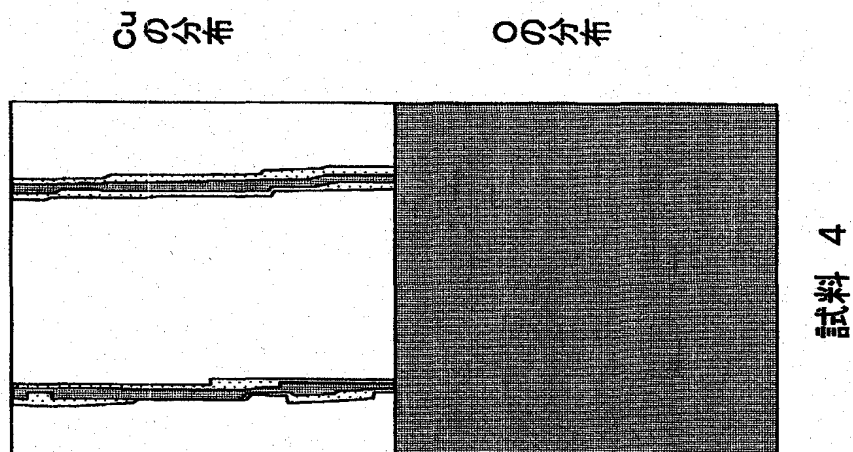
【図 7】

(図 7)



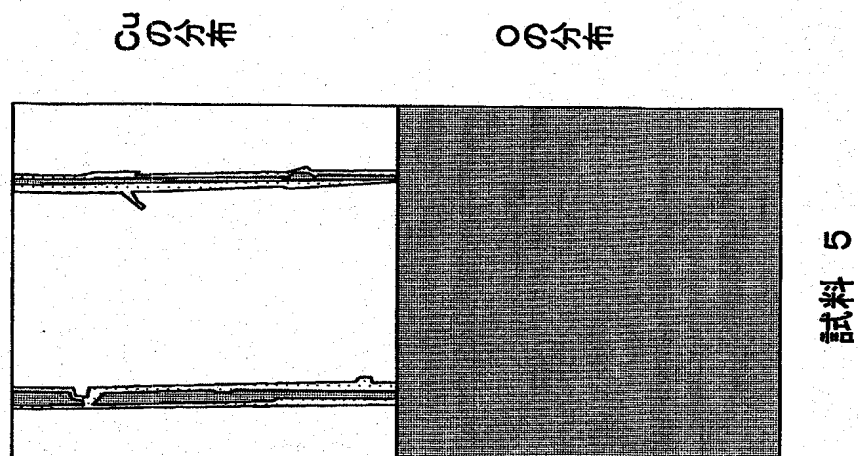
【図 8】

(図 8)



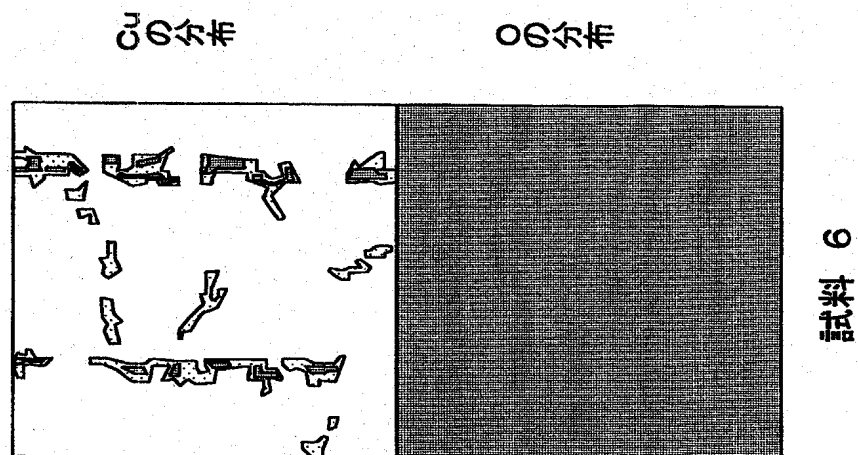
【図 9】

(図 9)



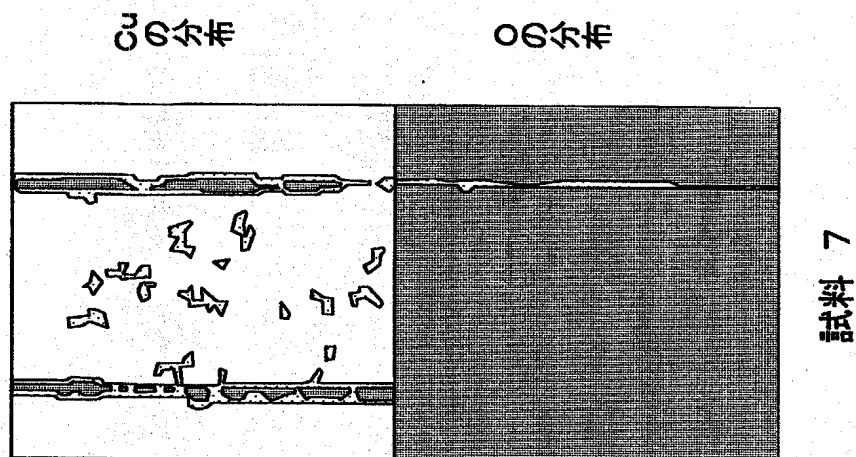
【図 10】

(図 10)



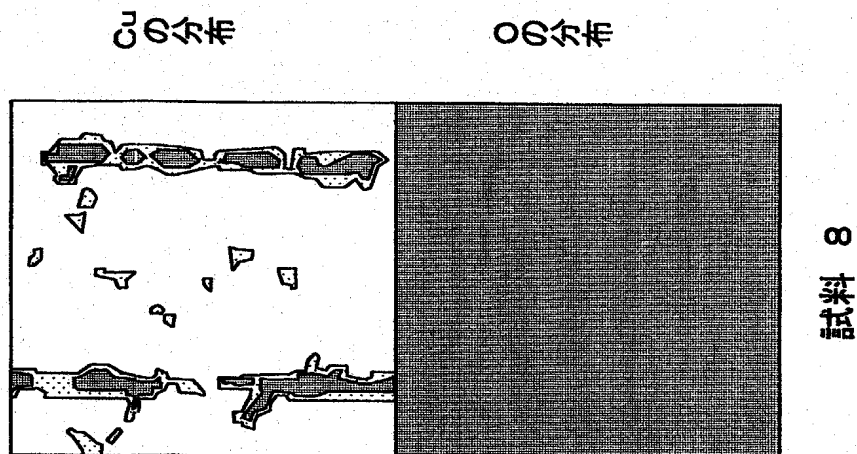
【図11】

(図11)



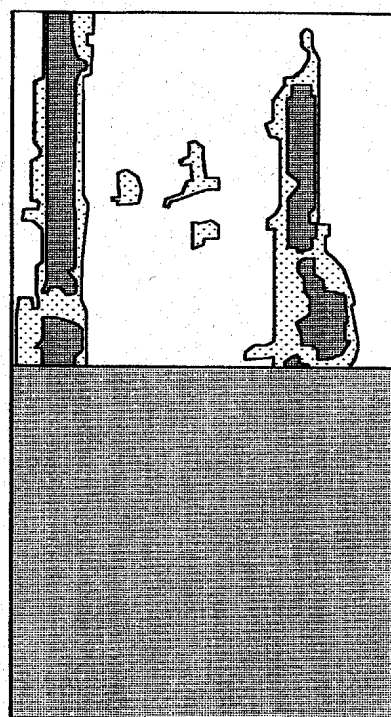
【図12】

(図12)



【図13】

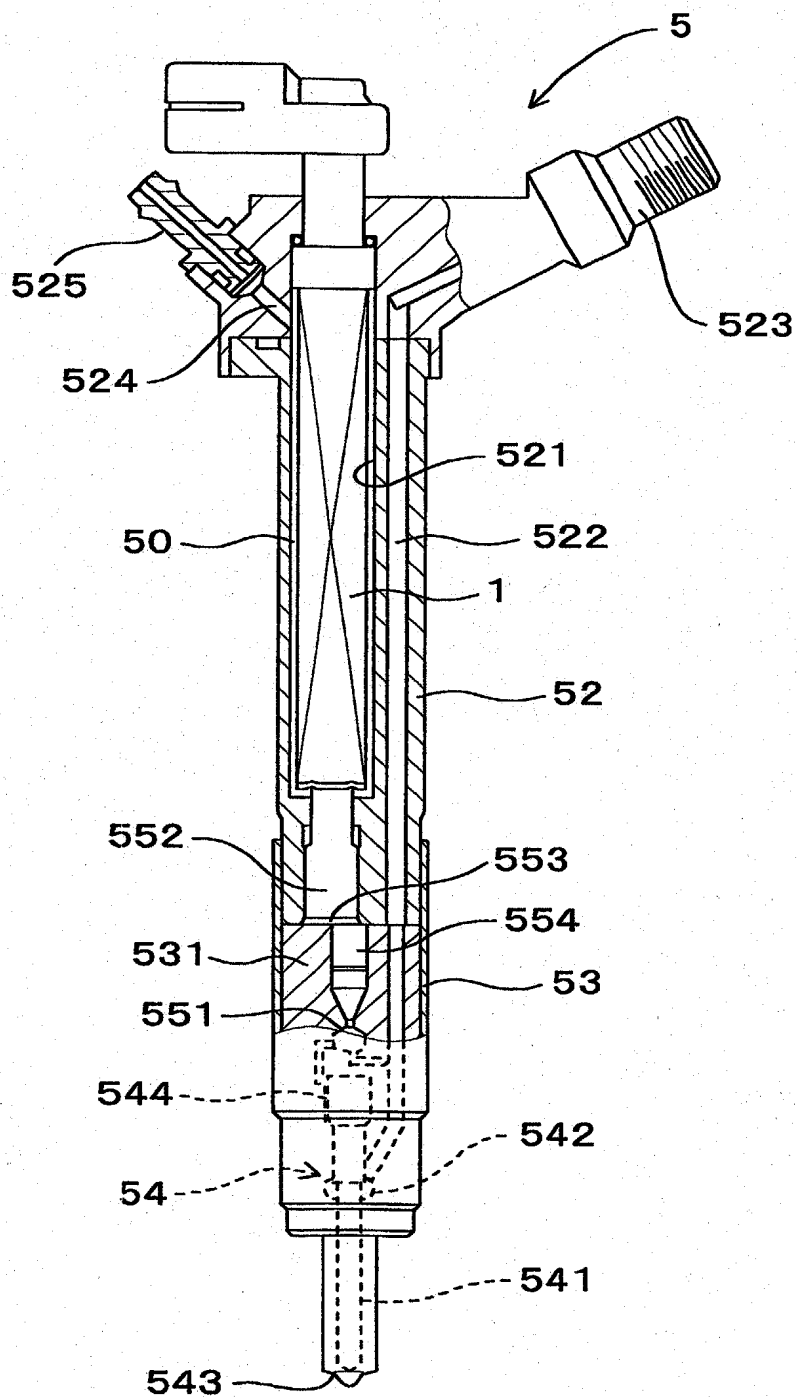
(図13)



試料 9

【図14】

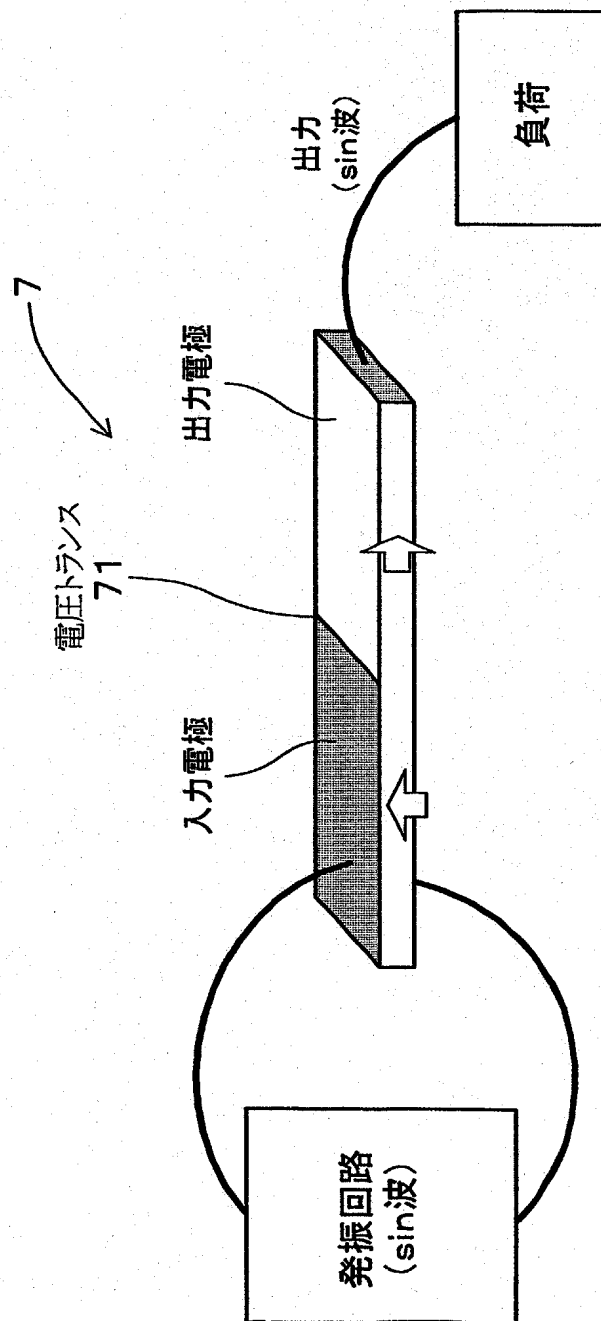
(図14)





【図15】

(図15)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Ag-Pd系電極と同等以上の電極特性を有し、かつ低コストの電極材料を用いた積層一体焼成型の電気機械変換素子、特に、耐マイグレーション性に優れたものを提供すること。

【解決手段】 複数層のセラミック層11と、セラミック層11間に介在させた内部電極層21、22とを一体的に焼成してなる積層体を有する積層一体焼成型の電気機械変換素子1において、内部電極層21、22は、大気中で酸化物が安定な金属を主成分として含有し、該金属の1molあたりのイオン化ポテンシャルをA(kJ/mol)、蒸発熱エネルギーをB(kJ/mol)、該金属の酸化物の蒸発熱エネルギーをC(kJ/mol)としたときに(A+B)×Cの値が-34000(kJ/mol)<sup>2</sup>以下である。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004260]

1. 変更年月日 1996年10月 8日

[変更理由] 名称変更

住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

氏 名 株式会社デンソー

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所